



REC'D 08 JUN 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 011 019.0

**Anmeldetag:** 03. März 2004

**Anmelder/Inhaber:** DOMO Caproleuna GmbH, 06234 Leuna/DE;  
Süd-Chemie AG, 80333 München/DE.

**Bezeichnung:** Polymer-Nanocomposite-Blends

**Priorität:** 05. Mai 2003 DE 103 20 695.7

**IPC:** C 08 L, C 08 K, C 08 J

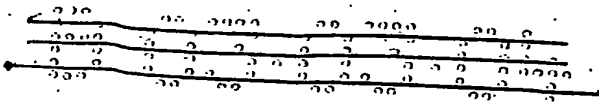
BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Klostermeyer

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## Zusammenfassung

### Polymer-Nanocomposite-Blends

5

Die Erfindung betrifft Polymer-Nanocomposite-Blends aus mindestens zwei Polymeren und nanodispers delaminierten Schichtsilikaten mit vorteilhaften Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung.

10

Erfindungsgemäß enthalten die Polymer-Nanocomposite-Blends

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
- b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
- c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,
- d) carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew.%,

15

20

so dass die entsprechenden Zusammensetzungen im Gewichtsverhältnis immer 100 Gew.% ergeben. Gegebenfalls kann ein Zusatz von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten sein.

25

Die Nanocomposite-Blends zeichnen sich durch hohe Steifigkeit im spritzfrischen und konditionierten Zustand, reduzierte Wasseraufnahme, verbesserte thermooxidative Stabilität und keine Abnahme der Zähigkeit aus.

30

## Beschreibung

### Polymer-Nanocomposite-Blends

- 5 Die Erfindung betrifft Polymer-Nanocomposite-Blends aus mindestens zwei Polymeren und nanodispers delaminierten Schichtsilikaten. Das Schichtsilikat ist ein modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieser Nanocomposites und ihre Verwendung. Aufgabe der Erfindung ist es, preiswerte Nanocomposites auf Polyamidbasis mit verbesserten Eigenschaften, wie hoher Steifigkeit auch im konditionierten Zustand sowie Stabilität gegenüber thermischer Oxidation, herzustellen.
- 10 Nanocomposites auf Polyamid- aber auch auf Polyolefinbasis werden, wegen der Gewichtseinsparung bei gleichem Eigenschaftsprofil immer attraktiver gegenüber konventionellen Composites mit Glasfasern bzw. Mineralien. Composites dieser Art sind für eine breite Anwendung für Spritzgussteile im Automobil- und Flugzeugbau, für Elektrotechnik und Elektronik, Gerätetechnik und in der Medizintechnik interessant.
- 20 Die Verbesserung der Eigenschaften ist vor allem auf die Fähigkeit der einzelnen Schichten der Schichtsilikate zurückzuführen, sich aufzuweiten (Intercalierung) oder sich vollkommen voneinander zu trennen (Exfolierung). Damit wird eine vergrößerte Oberfläche des Füllstoffs und ebenfalls eine vergrößerte Grenzfläche zu dem Matrixpolymer geschaffen. Um eine Intercalierung bzw. eine Exfolierung bei der Herstellung von Polymer-Nanocomposites zu erreichen
- 25
- 30

chen, werden die Schichtsilikate zunächst mit organischen Verbindungen durch Kationenaustausch modifiziert, d.h. organophil eingestellt, und werden auch als Organoclays bezeichnet. Weiterhin sind Wechselwirkungen bzw. Kontakt-  
 5 stellen mit dem Matrixpolymer notwendig.

Die Einarbeitung von organisch interkalierten Schichtsilikaten in Polymere durch in-situ Polymerisation oder via Schmelzecompoundierung ist in mehreren Patentschriften  
 10 beschrieben und meistens mit einer Verbesserung der mechanischen und Barriere-Eigenschaften und der Wärmeformstabilität verbunden [US4739007, WO0034180].

Die in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam in Anwesen-  
 15 heit von organophil modifiziertem Clay wurde bereits 1988 beschrieben [US4739007]. Die Einarbeitung von Organoclays in Polyethylenterephthalat (PET) via Schmelzecompoundierung brachte eine verbesserte Barriere gegenüber Sauerstoff [WO 0034180].

20 Grundsätzlich bekannt sind auch Polyamid-Nanocomposites mit einer zweiten Polymerkomponente. Die Einarbeitung von bromiertem Kautschuk [US6060549] oder maleinsäureanhydrid-gepfropftem Polypropylen [X. Liu et al. *Polymer* 42, 2001, 8235-8239] in in-situ polymerisierten Polyamid  
 25 6/Na-Montmorillonit-Nanocomposites führte zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit, jedoch zu einer Abnahme der mechanischen Festigkeit des Polyamides. Ebenfalls wurde eine reduzierte Wasseraufnahme in Abhängigkeit von dem PP-g-MA Anteil in der Mischung festgestellt.

30 Polyamid-Composites mit erhöhtem Biegemodul und Dimensionsstabilität während der Wasserabsorption, jedoch mit

dem Nachteil einer verringerten Zähigkeit wurden ebenfalls [EP1076077] beschrieben. Die Composites wurden in Schmelze mittels Doppelschneckenextruder compoundiert und enthalten 2-40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropftes Ethylenbutylacrylat oder Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen und 0,3 -30 Gew.-% Triazin modifiziertes synthetisches Schichtsilikat.

In EP0352042 sind ebenfalls Polyamid-Nanocomposites mit einer oder zwei weiteren Polymerkomponenten beschrieben. Zum Beispiel wurde ein in-situ hergestelltes Polyamid-Nanocomposite mittels Schmelzecompoundierung mit einem Ethylen-methacrylat-Zn<sup>+</sup>-Ionomer schlagzähmodifiziert. Es wurden jedoch Verluste bei der Festigkeit und Steifigkeit festgestellt.

15 In-situ polymerisierte Polyamid 6-Nanocomposite, die nachfolgend mit einem Schlagzähmodifikator (Buthylacrylat, Methylacrylat Kautschuk bzw. deren Mischungen) in Schmelze compoundiert wurden, sind in DE19854170 beschrieben. Die Autoren beanspruchen auch die in-situ Polymerisation von PA 6 in Gegenwart von Organoschichtsilikaten und der Kautschukkomponente. Diese Composites zeigten bei einem Clayanteil von 3,7 Gew.-% und Kautschukanteil von 3 Gew.-% einen sehr hohen E-Modul (5420 MPa), gute Schlagzähigkeit (Charpy 1eU 112 kJ/m<sup>2</sup>), jedoch eine  
20 geringe Bruchdehnung von 2,9%. Die angewendeten Schichtsilikate waren mit Di-2-hydroxyethylmethyl-stearylammin modifiziert.

In der Patentschrift US5206284 werden Polypropylencompounds beansprucht, die ein modifiziertes PP (PP-g-MA),  
30 ein Polyamid-Nanocomposite (MPA), welches in-situ mit 2%

Organoclay (Aminododecansäure modifiziertem Montmorillonit) hergestellt wurde, ein Ethylen-Alpha-Olefin Kautschuk bzw. ein modifiziertes Ethylen-Alpha-Olefin Copolymer wie z. B. EPR-g-MA oder SEBS-g-MA enthalten. Das Composite PP-g-MA/PP/MPA im Gewichtsverhältnis 30/10/60 zeigte einen Biegemodul von 26000 kg/cm<sup>2</sup> (2550 MPa), eine Biegefestigkeit von 770 kg/cm<sup>2</sup> (75 MPa), eine Streckspannung von 450 kg/cm<sup>2</sup> (45 MPa) und eine Wärmeformstabilität - HDT@0,45MPa von 150°C. Mit der Erhöhung des PP-Anteiles nahmen die Festigkeit, Steifigkeit und die Zähigkeit ab.

JP10279752 beansprucht eine Komposition bestehend aus 40-99,9 Gew.-% mit Carbonsäure bzw. Anhydrid gepfropftem Polyolefin, 0,5-40 Gew.-% Polyamid und 0,01-20 Gew.-% Schichtsilikat mit verbesserter Sauerstoffbarriere.

Von Tjong, S. C.; Meng, Y. Z.; Xu, Y., [J. Applied Polymer Science (2002), 86(9), 2330-2337] wurde eine Clay-Modifizierung durch Maleinsäureanhydrid für die Herstellung von PA 6/PP-Vermiculite Nanocomposites beschrieben. PP und maleinierter Vermiculite wurden zunächst in Schmelze compoundiert und die Mischung zusammen mit PA 6 nachfolgend mittels Spritzguss weiterverarbeitet. Es konnte eine Steigerung des Zug-Moduls von 995 MPa für das reine PA 6 auf 1397 MPa im Nanocomposite mit einem PP/Vermiculite-Anteil von 31 Gew.-% (8% Vermiculite) beobachtet werden, wobei die Festigkeit unverändert geblieben ist und die Dehnung stark abgenommen hat.

Hua Wang et al. ["Processing and Properties of Polymeric Nano-Composites" Polym. Eng. Sci. 41, 11(2001), 2036-2046] haben Nylon 6/PP-Blends mit Zugabe von ca. 10 Gew.-%

5 % Clay untersucht. Bei diesen Blends wurde eine Verfeinerung der Blend-Morphologie durch die Zugabe von Schichtsilikaten mittels Raster -Elektronen- Mikroskopie beobachtet. Es wurde eine Erhöhung des E-Moduls, der auf den zu hohen Clay-Anteil zurückzuführen ist, sowie eine drastisch verringerte Zähigkeit festgestellt. Eine Kompatibilisierung mit PP-g-MA führte zur Abnahme der Steifigkeit und hatte kaum positiven Einfluss auf die Zähigkeit.

10 Polyamide erfüllen hochwertige Funktionen als Fasern, Folien oder Bauteile im weitesten Sinne. Auf Grund der Neigung zur Wasseraufnahme ist die Erweiterung auf große Anwendungsfelder eingeschränkt. So nimmt z.B. PA 6 bei 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit 3% Wasser auf, bei 100% relativer Feuchte sogar bis zu 9,5%. Das eingelagerte Wasser hat bekanntlich erhebliche Auswirkungen auf grundlegende mechanische Kennwerte.

20 Bekannt ist, dass in Blends aus Polyamid und Polyolefinen die Wasseraufnahme entsprechend dem Polyolefinanteil gesenkt wird [L. Bottenbruch, R. Binsack; Kunststoffhandbuch; Carl Hanser Verlag, München 1998]. Eine Verträglichkeitsmachung über funktionalisierte Polyolefine wie z.B. Block- bzw. Pfropfcopolymere, und die damit verbundene Beeinflussung der Grenzflächenadhäsion ist in der Regel unerlässlich.

30 Das ist aber auch mit Nachteilen verbunden. Die Anwendung von Verträglichkeitsmachern, wie funktionalisierten Polyolefinen und Copolymeren, ist meist mit einem Weichmachereffekt verbunden und führt zur Abnahme der Festigkeit und Steifigkeit.

Polyamide sind ebenfalls empfindlich bei hohen Gebrauchstemperaturen. Es ist bekannt, dass Polyamide bei Temperaturlagerung an der Luft auch unterhalb ihres Schmelzpunktes thermooxidativ geschädigt werden. Dabei verlieren die Polyamide in Abhängigkeit von Lagerungsdauer und Temperatur ihre physikalischen Eigenschaften. Das ist auch als Ofenalterung bekannt und ist nicht mit dem thermischen Abbau, der bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt eintreten kann, verbunden. Die Eigenschaft von Polymeren, ihre mechanische Festigkeit, Zähigkeit u.a. für längere Zeit bei hohen Temperaturen beizubehalten, wird auch Wärmestabilität genannt, hier noch als „thermische Stabilität“ oder „thermooxidative Stabilität“ bezeichnet. Um die thermische Stabilität von Polyamiden zu verbessern, werden Wärmestabilisatoren, Glasfasern und andere Polymere wie Polyphenylenether eingesetzt.

Die meistens verwendeten Methoden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften wie HDT (HDT = Heat Deflection-Temperature) oder DMTA (DMTA = Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse) geben hauptsächlich Informationen über die Kurzzeitbeständigkeit von Materialien bei hohen Temperaturen. Der zeitabhängige Einfluss der thermischen Oxidation und der damit verbundenen Eigenschaftverschlechterung kann auf diese Weise nicht befriedigend erfasst werden. Eine Aussage über die thermische Stabilität von Polyamid-Nanocomposites wurde bis jetzt nur mit einer HDT-Erhöhung bzw. dem Speichermodul bei der entsprechenden Temperatur oder einer Glasübergangverschiebung (DMTA-Messung) begründet.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zur Langzeitstabilität haben ergeben, dass Polyamid 6/Clay-Nanocomposites keine thermische Stabilität nach Lagerung in Luft bei



10

Temperaturen über 100°C. aufweisen. Die thermische Oxidation an der Oberfläche der Nanocomposite verläuft viel schneller als bei Polyamid selbst, was zu rasant abnehmender Festigkeit führt und die Oberflächenqualität schädigt (siehe die in Tabelle 4 aufgeführten Eigenschaften der PA-Nanocomposites).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Beibehaltung der günstigen Eigenschaften des Polyamides wie Steifigkeit auch im konditionierten Zustand und gute thermooxidative Stabilität in Verbindung mit einer reduzierten Dichte gegenüber konventioneller Glas- bzw. Mineralienverstärkung sowie eine Kostenreduzierung gegenüber reinen PA 6/Clay-Nanocomposites.

Erfindungsgemäß gelingt dies überraschenderweise durch Polymer-Nanocomposite-Blends, die

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
  - b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
  - c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,
  - d) (gegebenenfalls) carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,9 Gew.%,
- enthalten, so dass die entsprechenden Zusammensetzungen im Gewichtsverhältnis immer 100 Gew.% ergeben. Gegebenfalls kann ein Zusatz von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten sein.

Komponente a) Polyamid

Polyamide werden durch eine Kondensationsreaktion von Lactamen mit einem mehr als dreigliedrigen Ring und/oder  $\omega$ -Aminosäure(n) oder von mindestens einer Disäure und

mindestens einem Diamin hergestellt. Die durch Polykondensation hergestellten Polyamidharze sind Polyamidpolymere oder -Copolymere. Das Polyamidharz ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Homopolyamiden, Copolyamiden und Gemischen davon, und diese Polyamide sind entweder semikristallin oder amorph.

Beispiele für Monomere sind  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, 9-Aminononansäure und  $\alpha$ -Piperidon. Beispiele für Disäuren umfassen Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Glutarsäure, Terephthalsäure, 2-Methylterephthalsäure, Isophthalsäure, Naphtalindicarbonsäure. Beispiele für Diamine sind Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, p-Aminoanillin und m-Xyloldiamin.

Die Polyamide werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Polyamid (Nylon) 6 oder Polyamid (Nylon) 6/66 mit 0 bis 20% Polyhexamethylenadipamid Anteil.

Besonders geeignet für die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends ist ein Polyamid 6 mit einer Lösungsviskosität, gemessen in 1%-iger Lösung von 96% Schwefelsäure bei 23°C, von 2,2 bis 4,0, vorzugsweise von 2,4 bis 3,5.

#### Komponente b) Polypropylen

Als Polypropylen kommen Homopolymere oder statistische Copolymere oder Block-Copolymere aus Propylen mit einem oder mehreren Olefinen, wie z.B. Ethylen und linearen

und/oder verzweigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub> 1-Olefinen, zum Einsatz. Zweckmäßig werden Polypropylen-Homopolymere und Block-Copolymere mit einem geringen Ethylen-Anteil verwendet.

- 5 Als Komponente b) wird vorzugsweise ein Polypropylen mit einem Schmelzindex von 1 bis 110, von 5 bis 30 ccm/10 min (230°C/2,16kg) eingesetzt.

Komponente c) Nanodisperse Schichtsilikate

10

Als nanodisperses Schichtsilikat wird vorzugsweise ein mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonite, Hektorit, Bentonit, oder synthetisches Mica mit einer Kationenaustauscherkapazität von 60 bis 150mval/100g eingesetzt.

15

Vorzugsweise werden bis 5 Gew.% nanodisperse Schichtsilikate eingesetzt. Gegenüber Hua Wang et al zeichnen sie sich durch hohe Zähigkeit, hohe Steifigkeit im spritzfrischen und konditionierten Zustand, reduzierte Wasseraufnahme und verbesserte thermooxidative Stabilität, aus.

20

In den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends liegt eine Koexistenz zweier Phasen vor, so dass die organisch interkalierten Schichtsilikate hauptsächlich in der Polyamidphase dispergieren bzw. -exfolieren. Eine Anlagerung von exfolierten Schichten an der Grenzfläche mit der Polypropylenphase konnte mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) beobachtet werden (Abb. 4). Dabei wird angenommen, dass Wechselwirkungen zwischen der Polyamid- und Polypropylenphase durch die organisch interkalierten und delaminierten Schichtsilikate initiiert werden.

25

30

- Unter einem delaminierten Schichtsilikat (Nanoclay, organisch interkaliertem) im Sinne der Erfindung sind quellfähige Schichtsilikate zu verstehen, bei denen durch Umsetzung mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln die
- 5 Schichtabstände der einzelnen Silikatschichten vergrößert worden sind. So führt im Falle von Montmorillonit die Interkalation mit geeigneten vorzugsweise kationischen Interkalationskomponenten zu einem Zwischenschichtabstand von 1,2 bis 5,0 nm.
- 10 Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 50, vorzugsweise 60 - 150 mval / 100 g. Die in diesen quellfähigen Schichtsilikaten austauschbaren Alkali- und Erdalkalimetalle werden im Sinne einer Ionenaustauschreaktion partiell oder voll-
- 15 ständig durch Onium-, Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumionen substituiert. Besonders bevorzugt sind quellfähige Schichtsilikate, bei denen 50 bis 200 % der austauschfähigen anorganischen Kationen durch organische Kationen ausgetauscht sind.
- 20 Zur Interkalation geeignete kationische Stickstoffverbindungen sind Alkylammonium-ionen wie Laurylammonium, Myristylammonium, Palmitylammonium. Weitere bevorzugte kationische Stickstoffverbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Distearyl dimethylammoniumchlorid und Dimethyldistearylbenzylammoniumchlorid.
- 25

Als bifunktionelle kationische Stickstoffmoleküle sind insbesondere  $\omega$ -Aminocarbonsäuren wie  $\omega$ -Aminoundecansäure,  $\omega$ -Aminododecansäure,  $\omega$ -Aminocaprylsäure oder  $\omega$ -Aminocaprinsäure verwendbar.

Weitere bevorzugte stickstoffhaltige Interkalationskomponenten sind Caprolactam, Lauryllactam, Melamin und oligomere wasserlösliche Amide.

Bevorzugt werden alle stickstoffhaltigen Interkalationskomponenten in protonierter Form eingesetzt. Für die Protonierung sind alle wasserlöslichen organischen oder anorganischen Säuren geeignet. Bevorzugt sind Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, sowie Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Citronensäure.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Docosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Dicosyltriisobutylphosphonium, Methyltrinonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Di-methyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyldiethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethyl-phosphonium, Docosyldiethyldichlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargyl-phosphonium, Triisobutylperfluordecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethyl-phosphonium, Triacontyltriscyanethylphosphonium und Bistrioctylethylendiphosphonium genannt.

## 25 Komponente d) carboxylierte Polyolefine

Als Komponente D sind Polyolefine, insbesondere Polyolefin-Copolymere, geeignet, die mit ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder -Anhydriden funktionalisiert sind.

Sie können in den Nanocomposite-Blends bis 10 Gew.% enthalten sein, vorzugsweise sind sie von 0,1 bis 1,9 Gew.% enthalten. Besonders geeignet sind Ethylen-Ionomer-Copolymere, vorzugsweise Ethylen-Acrylsäure- oder Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere, die teilweise oder vollständig mit Metallionen neutralisiert sind. Das Ethylen-Ionomer kann ein Metallion enthaltendes Ethylen-Butadien-Acrylsäure-Copolymer, Ethylen-Methylacrylat-Maleinsäure-Copolymer sein. Das Metallion ist vorzugsweise ein  $Zn^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ , oder  $Zn$ -Aminkomplexion.

# Weitere Zusätze

Die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends können gegebenenfalls übliche Stabilisatoren und Füllstoffe enthalten, ausgewählt aus Oxidationsstabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Prozessstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Gleitmitteln, Trennmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Flammenschutzmitteln, Faserverstärkungsfüllstoffen.

- 10 Beispiele für Oxidations- und Prozessstabilisatoren sind Mischungen aus mindestens zwei Substanzen, ausgewählt aus Metallhalogeniden, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-, Zink und Kupfer-Halogenide oder organischen Verbindungen auf Phenolbasis, Hydrochinonen, organischen Phosphitverbindungen.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind Resorzinole, Salizylate, gehinderte Amine, Benzotriazole und Benzophenole.

- 20 Beispiele für Gleitmittel und Trennmittel sind Stearinsäure, Stearinalkohol, Stearinsäureamid, Wachse, Carbonsäureester, Carbonsäure-Metallsalze.

Beispiele für Pigmente sind Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenit, Ultramarinblau, Ruß.

- 25

Der organische Farbstoff ist beispielsweise Nigrosin.

- 30 Beispiele für Flammenschutzmittel sind organische Halogenverbindungen, organische Phosphorverbindungen, roter Phosphor, Metallhydroxide.

Beispiele für Füllstoffe und Verstärkungsstoffe sind Glasfasern, Glasperlen, Glassflakes, Talk, Kohlefasern, Kaolin, Wollastonit, Molybdänsulfid, Kaliumtitanat, Bariumsulfat, elektrisch leitender Ruß und Aramidfasern.

5

Daneben lassen sich auch andere Additive, wie magnetisierende Stoffe, EMI-Maskierungsmittel, antibakterielle und antistatische Mittel einbringen.

10 Die Polymer-Nanocomposite-Blends werden dadurch hergestellt, dass die Komponenten

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
- b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
- c) Nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,

15 d) Carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, (von 0,0) bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,9 Gew.%,

enthalten, die über diese Zusammensetzung von insgesamt 100 Gew.% Zusätze von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten können, bei Temperaturen über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter compoundiert werden.

20

Eine Variante besteht darin, dass die Komponenten in einem Schritt compoundiert werden.

25

Möglich sind auch 2-Stufen-Verfahren.



So können die Komponenten c) und d) in Teilen der Komponente a) zunächst in Form von einem Masterbatch eingearbeitet werden, und der Masterbatch wird im zweiten Schritt mit Komponente b) und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiter verarbeitet.

In einer anderen Ausführung werden die Komponenten d) und b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert und Komponente c) und ein Teil von Komponente a) in Form von einem Masterbatch eingearbeitet, wobei der Masterbatch im nächsten Schritt mit dem modifizierten Polypropylen und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

Möglich ist auch, dass die Komponenten d) und b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert werden und das modifizierte Polypropylen im nächsten Schritt mit der Komponente a) und Komponente d) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends sind besonders geeignet für den Einsatz als Extrudate, Spritzgussteile oder Fasern.

Die in der Beschreibung der Komponente c) genannten Interkalationskomponenten wirken als Hydrophobierungsmittel und beeinflussen die Oberflächenspannung der Schichtsilikate, so dass die Polarität und der gesamte Wert der O-

berflächenenergie sinken. Nach Compoundierung mit Polyamid sinken die Polarität und die Oberflächenspannung des Polyamides. Damit werden eine bessere Durchmischung und eine feinere Dispergierung der Polypropylenphase in den Nanocomposite-Blends im Vergleich zu reinen PA 6/PP-Blends erreicht.

Die TEM-Untersuchung an den erfindungsgemäßen PA 6/PP-Nanocomposite-Blends zeigt eine feine Dispergierung der Polypropylenphase. Die Partikel weisen eine Größe zwischen 0,1 und 1 µm auf (Abbildung 4a). In Abbildung 4b ist zu sehen, dass die exfoliierten Schichtsilikate hauptsächlich innerhalb der Polyamidmatrix dispergiert sind, wobei eine Anlagerung der Schichten, die eine Art Kartenstruktur um die Polypropylenpartikel bilden, deutlich zu sehen ist. Durch die erhöhte Konzentration des organophilen Schichtsilikates an der Grenzfläche der Polyamid- zur Polypropylenphase wird die Oberflächenspannungsdifferenz zwischen den an sich unverträglichen Polymeren erniedrigt.

Die Morphologie in den Nanocomposite-Blends (auf mit Gold bedampften Kryobruchflächen) wurde ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dabei wurden auch größere Strukturen beobachtet. In Bild 5a verteilt sich die PP-Phase stäbchenförmig in den PA/PP Nanocomposite-Blends. Nach Zugabe von

nur 1 bis 1,9 Gew.% Ethylen-Ionomer ist es nicht mehr möglich, die PP von der PA-Phase zu unterscheiden. Die Kryobruchfläche erscheint als geschlossene Oberfläche mit ungebrochener PA/Clay-PP-Grenzfläche. Es können jedoch

kleine, in der Polyamid/Clay-Matrix eingebettete PP-Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 1  $\mu\text{m}$  beobachtet werden (Bild 5b).

5 Die erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends zeigen sehr gute mechanische Eigenschaften wie Festigkeit, Steifigkeit und Kerbschlagzähigkeit im spritzfrischen und im konditionierten Zustand, aber auch nach Temperaturlagerung.

10

Gegenüber reinem Polyamid wird der Zug-E-Modul im spritzfrischen Zustand um bis zu 50% gesteigert, im konditionierten Zustand beträgt diese Steigerung bis zu 150%. Im Vergleich zu einem entsprechend zusammengesetzten Polyamid/Polypropylen-Blend beträgt diese Steigerung im spritzfrischem Zustand bis zu 70%, im konditionierten Zustand mehr als 75%. Die Wasseraufnahme der beschriebenen PA/PP-Nanocomposite Blends nach Konditionierung (exemplarisch bei 23°C und 95% Luftfeuchtigkeit) liegt deutlich unterhalb derer der reinen Nanocomposite sowie auch des reinen Polyamid 6. Im gesättigten Zustand und nach einer Lagerung in Wasser für mehr als 1800 Stunden zeigen die Nanocomposite-Blends ebenfalls eine Verbesserung der Zug-E-Moduli um 150% im Vergleich zu reinem Polyamid.

25

Nach Lagerung bei Temperaturen über 100°C (110, 120, 130 und 150°C) zeigen die erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends den geringsten Verlust an mechanischer Festigkeit.

30 Die erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends weisen nach Zugabe von kleinen Mengen von insbesondere bis zu 1,9 Gew.% Ethylen-Ionomer, insbesondere im Falle eines nie-

dermolekularen, vollständig mit Zn neutralisierten Ethylen-Ionomers und ohne Zusatz eines Wärmestabilisators, einen deutlich geringeren Verlust an mechanischer Festigkeit nach Temperaturlagerung bei 150°C auf.

5

Neben der thermischen Stabilität wurde bei diesen Nanocomposite-Blends auch eine reduzierte Wasseraufnahme und deutlich höhere Steifigkeit im konditionierten Zustand nach ISO 1110 (50% relative Feuchte) festgestellt.

10

Der Speichermodul, gemessen im Torsionsversuch, von den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends mit 15 Gew.% PP verläuft ähnlich wie PA 6-Nanocomposite im Temperaturbereich von 25 bis 150°C und ist bei einer Temperatur von 100°C bis zu 100% höher als der vom reinen Polyamid 6 (Abb. 6). In den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends ist mit zunehmendem PP-Anteil eine geringe Abnahme des Speichermoduls festzustellen, der jedoch noch oberhalb des Speichermoduls von reinem Polyamid 6 verläuft (Abb.

15

20

7).

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein:



## Beispiele 1 bis 7 - Einstufenverfahren

PA/PP-Nanocomposite-Blends wurden mittels eines Doppelschneckenextruders (ZSK 25, Coperion Werner & Pfleiderer) mit einem L/D-Verhältnis von mindestens 40 hergestellt. Die Polymere und die organisch interkalierten Schichtsilikate wurden in der ersten Zone mittels Polymer- bzw. Pulverwaagen zudosiert. Die Compoundierung erfolgte bei Temperaturen zwischen 220 und 260°C und einer Drehzahl von 400 min<sup>-1</sup>. Die compoundierten Nanocomposite-Blends wurden mittels Spritzguss (Arburg Allrounder 320M 850-210) zu Prüfkörpern verarbeitet.

Mittels WAXS- Analysen (WAXS = Weitwinkel Röntgenstrukturanalyse) wurden die Abstände zwischen den Silikatplättchen bestimmt. In Verbindung mit TEM-Aufnahmen konnten Rückschlüsse auf die Exfolierungsgrade bzw. den Grad der Dispergierung der Schichtsilikate gezogen werden. Anhand von TEM- und REM-Aufnahmen wurde die Verteilung der Polypropylenphase in den Nanocomposite-Blends beurteilt. (TEM = **T**ransmissions**E**lektronen**M**ikroskopie; REM = **R**aster-**E**lektronen**M**ikroskopie)

Die Volumenschmelzindizes der Ausgangskomponenten sowie der Nanokomposite-Blends wurden mittels Schmelzindextester (Firma Göttfert) gemessen und in den einzelnen Beispielen als Schmelzindex aufgeführt.

Die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite-Blends wurden spritzfrisch und konditioniert im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 und Kerbschlagzähigkeitsversuch nach DIN EN ISO 179/1eA geprüft. Die Wärmeformstabilität (HDT)

wurde entsprechend ASTM D648 gemessen. Die Konditionierung der Proben in den Beispielen 1 bis 4 wurde bei einer Temperatur von 23°C und 95% Feuchte für die Dauer von 280 Stunden durchgeführt (Konditionierung 1). Anschließend wurde ein Teil der Proben im Zugversuch geprüft und der restliche Teil bei Raumtemperatur in Wasser bis zur Sättigung gelagert (Konditionierung 2). Die Zusammensetzung der Nanocomposite-Blends ist in den einzelnen Beispielen dargestellt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 bis 4, die Wasseraufnahme in Abbildung 1, 2 und die E-Moduli in Abbildung 3 aufgeführt.

Das dynamisch-mechanische Verhalten der Nanocomposite-Blends in den Beispielen 6 und 7 wurde mittels Torsionsprüfgerät RDA II (Rheometric Scientific) bei konstanter Dehnung von 0,1% und einer Frequenz von 1Hz untersucht. Der Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 6 aufgeführt.

Die Konditionierung der Proben 6 und 7 erfolgte nach EN ISO 1110 bei 70°C und 62% relativer Feuchte bis zur Gewichtskonstanz. Die Prüfstäbe der Proben in den Beispielen 6 und 7 wurden ebenfalls in Umluftwärmeschränken bei 110°C, 120°C, 130°C und 150°C gelagert und anschließend die Eigenschaften im Zugversuch bestimmt.

Die Lösungsviskosität von Polyamid 6 wurde in einer 1%igen Lösung in Schwefelsäure (96%ig) bei 25°C gemessen.

### Beispiel 1.

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45 (Referenz Polyamid I), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 5 (230°C/2,16kg) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden im Gewichtsverhältnis 80/15/5 compoundiert.

### Beispiel 2

10 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45, Polypropylen mit einem Schmelzindex von 5 (230°C/2,16kg), octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) und aminododecansäure-modifiziertes Montmorillonit (z.B. 15 Nanofil 784) wurden im Gewichtsverhältnis 79,2/15,8/2,5/2,5 compoundiert.

### Vergleichsbeispiel 3

20 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45, Polypropylen mit einem Schmelzindex von 5 (230°C/2,16kg) wurden im Gewichtsverhältnis 85/15 compoundiert.

### Vergleichsbeispiel 4

25 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45 und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden im Gewichtsverhältnis 96,8/3,2 compoundiert.

Die Ergebnisse zeigen die nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 1: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz Polyamid I
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
E-Modul in MPa	4348	4036	2786	4392	3180
HDT/ASTM D648 @1,8 MPa in °C	100	103	54,3	104	68

5 Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends nach Konditionierung bei 23°C und 95% relativer Feuchte für die Dauer von 280 Stunden.

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz Polyamid I
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
E-Modul in MPa	3077	2725	1941	2249	1516
Wasseraufnahme in %	1,18	1,15	1,29	1,68	2,22



Tabelle 3: Wasseraufnahme der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends nach Konditionierung bei 23°C in Wasser.

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz Polyamid I
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
Wasseraufnahme in %	7,7	7,7	7,8	8,4	9,4

**Beispiel 5**

5 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 22,3(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 2,7 (Referenz Polyamid II), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 24(230°C/2,16kg), octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) im Gewichtsverhältnis 80/15/5  
 10 wurden compoundiert. Das PA 6/PP Nanocomposite-Blend zeigte verbesserte mechanische und thermische Eigenschaften, eine E-Modulerhöhung von 43% und HDT-Erhöhung von 73%.

Eigenschaften des Blends:

E-Modul: 3860MPa

HDT (1,8MPa): 95°C.

Eigenschaften des

Ref. Polyamid II:

E-Modul: 2700MPa

HDT (1,8MPa): 55°C.

**Vergleichsbeispiel 6**

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) im Gewichtsverhältnis 95/5 wurden  
 25 den compoundiert. Zu der Mischung wurden 0,2% Irganox

B1171 (Ein Blend aus Wärmestabilisator und Prozessstabilisator) zugegeben.

Vergleichsbeispiel 7.

- 5 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III) wurde unter der Zugabe 0,2% Irganox B1171 (Ein Blend aus Wärmestabilisator und Prozessstabilisator) verarbeitet.

Tabelle 4: Eigenschaften von PA/PP Nanocomposite-Blends

	VBeispiel 6	VBeispiel 7	VBeispiel 8	VBeispiel 10	VBeispiel 12	VBeispiel 14	Referenz Polyamid III
PA 6, Gew.-%	94,8	99,8	80	79	78,2	78,2	100
PP, Gew.-%	-	-	15	15	15	15	-
Clayanteil, Gew.-%	5	-	5	5	5	5	-
Ionomer Ac, Gew.-%	-	-	-	1	-	-	-
Ionomer Ac1, Gew.-%	-	-	-	-	1,8	-	-
Ionomer Sr, Gew.-%	-	-	-	-	-	1,8	-
Irganox, Gew.-%	0,2	0,2	-	-	-	-	-
MVI (230°C/2,16kg), cm <sup>3</sup> /10min	3,6	6,6	2,8	1,6	2,4	1,5	6,6
Zugfestigkeit, MPa	92,9	79	73	72	75	76	79
Retention der Zugfestig- keit nach 336 Stunden bei 150°C, %	16,7	27,5	30	52	45	48	<25
Zugdehnung, %	3,5	3,8	3,1	3,2	3,2	3,5	4,2
Bruchdehnung, %			4,6	6	4,6	6	29,5
E-Modul, MPa	4140	3034	3905	3810	3580	3570	2720
Kerbschlagzähigkeit, 23°C, kJ/m <sup>2</sup>	4	3,67	4	4,2	4	4,3	2,5
Wasseraufnahme nach EN ISO 1110, (50%/RH), %	2,4	2,5	1,9	1,8	2,1	2,1	2,5
E-Modul (50%RH), MPa	1760	936	1900	1920	1740	1670	930

## Beispiele 8 bis 16 - Zweistufenverfahren

Die PA/PP-Nanocomposite-Blends wurden mittels eines Doppelschneckenextruders (ZSK 25/40, Coperion Werner & Pfleiderer) mit einem L/D-Verhältnis von mindestens 40 hergestellt. Die Polymere und die organisch interkalieren Schichtsilikate wurden in der ersten Zone mittels Polymer- bzw. Pulverwaagen zudosiert. Die Compoundierung erfolgte bei Temperaturen in den Zonen zwischen 220 und 260°C und einer Drehzahl von 250 bzw. 400 min<sup>-1</sup>. Zunächst wurden Masterbatche PA 6/Clay ohne bzw. mit Ethylenacrylsäure oder Ethylen-Methacrylsäure-Ionomer hergestellt. Anschließend wurden die entsprechenden Masterbatches mit PP und PA 6 compoundiert. Der Gesamtdurchsatz bei der Masterbatchherstellung sowie beim Compoundieren betrug 6 kg/h.

Die compoundierten Nanocomposite-Blends wurden mittels Spritzguss (Arburg Allrounder 320M 850-210) zu Prüfkörpern verarbeitet.

Anhand von WAXS-Analysen (WAXS = Weitwinkel Röntgenstrukturanalyse) wurden die Abstände zwischen den Silikatplättchen in den Masterbatche bestimmt.

Die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite-Blends (spritzfrisch und konditioniert) wurden im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 und Kerbschlagzähigkeitsversuch nach DIN EN ISO 179/1eA geprüft.

Das dynamisch-mechanische Verhalten der Nanocomposite-Blends wurde am Torsionsprüfgerät RDA II (Fa. Rheometrics) bei konstanter Dehnung von 0,1% und einer Fre-

quenz von 1Hz untersucht. Die Zusammensetzung der Nanocomposite-Blends ist in den nachfolgenden Beispielen dargestellt und die Eigenschaften sind in Tabellen 4 und 5, der Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 7 aufgeführt.

Die Konditionierung der Proben in den Beispielen 8 bis 16 erfolgte nach EN ISO 1110 bei 70°C und 62% relative Feuchte bis zur Gewichtskonstanz. Prüfstäbe von den Proben 10 bis 15 wurden im Umluftwärmeschrank bei 150°C gelagert und anschließend die Eigenschaften im Zugversuch geprüft.

Die Lösungsviskosität von Polyamid 6 wurde in einer 1%igen Lösung in Schwefelsäure (96%ig) bei 25°C gemessen.

**Beispiel 8**

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6 (230°C/2,16kg) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 80/20 PA 6/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,5nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compoundingiert, so dass die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung PA 6/PP/Clay - 80/15/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

### Beispiel 9

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 10 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Clay - 70/25/5 im Gewichtsverhältnis.

### Beispiel 10

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6 (230°C/2,16kg), ein niedermolekulares vollständig mit Zn neutralisiertes Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (z.B. Aclyn 295) hier als Ionomer Ac bezeichnet und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 75/5/20 PA 6/Ionomer Ac/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,26nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compounding, so dass die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung PA 6/PP/Ionomer Ac/Clay - 79/15/1/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

### Beispiel 11

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 12 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Ac/Clay - 69/25/1/5 im Gewichtsverhältnis.

**Beispiel 12**

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6(230°C/2,16kg), ein niedermolekulares teilweise mit Zn neutralisiertes Ethylen Acrylsäure-Copolymer (z.B. Aclyn 291) hier als Ionomer Ac1 bezeichnet und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

10

Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 72,5/7,5/20 PA 6/Ionomer Ac1/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,26nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compoundiert, so dass die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung PA 6/PP/Ionomer Ac1/Clay - 78,2/15/1,8/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

20 **Beispiel 13**

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 14 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Ac1/Clay - 69,5/25/1,5/4 im Gewichtsverhältnis.

25

**Beispiel 14**

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6(230°C/2,16kg), ein hochmolekulares teilweise mit Zn neutralisiertes Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer (z.B. Surlyn) hier als Ionomer Sr bezeichnet und octadecylamin-

30

modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

5 Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 72,5/7,5/20 PA 6/Ionomer Sr/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,3nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compoundiert, so dass die Endkonzentration der Komponenten  
10 in der Mischung PA 6/PP/Ionomer Sr/Clay - 78,2/15/1,8/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

#### Beispiel 15

15 Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 16 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Sr/Clay - 69,5/25/1,5/4 im Gewichtsverhältnis.

#### Beispiel 16

20 Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 16 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Sr/Clay - 55,9/40/1,1/3 im Gewichtsverhältnis.



Tabelle 5: Eigenschaften von PA/PP Nanocomposite-Blends

	Beispiel 9	Beispiel 11	Beispiel 13	Beispiel 15	Beispiel 16
PA 6, Gew.-%		69	69,5	69,5	55,9
PP-Anteil, Gew.-%	25	25	25	25	40
Clayanteil, Gew.-%	5	5	4	4	3
Ionomer Ac, Gew.-%	-	1	-	-	-
Ionomer Ac1, Gew.-%	-	-	1,5	-	-
Ionomer Sr, Gew.-%	-	-	-	1,5	1,1
MVI (230°C/2,16kg), cm³/10min	2,6	1,4	2,8	1,5	2,7
Zugfestigkeit, Mpa	63	63	64	67	57
Retention der Zug- festigkeit nach 336 Stunden bei 150°C, %	55	83	80	58	63
Zugdehnung, %	2,9	3,2	2,9	3,4	3,8
Bruchdehnung, %	4	5	3,4	5,3	4,3
E-Modul, MPa	3500	3100	3311	3190	2870
Kerbschlagzähig- keit, 23°C, kJ/m²	3,4	4,2	4,2	3,8	5,2
Wasseraufnahme nach EN ISO 1110, (50%RH), %	1,5	1,36	2	2	1,44
E-Modul (50%RH), MPa	1980	2070	1750	1670	1640

**Abbildungen 1 bis 7 betreffen**

Abbildung 1: Wasseraufnahme der Nanocomposite-Blends bei 23°C und 95% relativer Feuchte in Abhängigkeit der Lagerzeit

Abbildung 2: Wasseraufnahme der Nanocomposite-Blends bei 23°C in Wasser in Abhängigkeit der Lagerzeit

Abbildung 3: E-Moduli der Nanocomposite-Blends im spritzfrischen und konditionierten Zustand (23°C/95% relativer Feuchte - nach 280 Stunden; 23°C/in Wasser - nach 1800 Stunden und nach 4000 Stunden)

Abbildung 4: TEM- Aufnahme von PA 6/PP Nanocomposite-Blends - Ultradünnschnitte: a) kontrastiert, b) nicht kontrastiert

Abbildung 5: REM-Aufnahmen von Kryobruchflächen der Prüfstäbe von PA 6/PP Nanocomposite-Blends: a) ohne zusätzliche Kompatibilisierung, b) mit 1,8 Gew.-% Ethylen-Ionomer-Copolymer

Abbildung 6: Speichermodul von den erfindungsgemäßen PA/PP-Nanocomposite-Blends in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 7: Speichermodul von den erfindungsgemäßen PA/PP Nanocomposite-Blends in Abhängigkeit von der Temperatur

# Patentansprüche

1. Nanocomposite-Blends, die
  - a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
  - b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
  - c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,
  - d) carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copoly-  
mere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren,  
bis 10 Gew.%,enthalten, die über diese Zusammensetzung von ins-  
gesamt 100 Gew.% Zusätze von üblichen Stabilisato-  
ren und Füllstoffen enthalten können.
2. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1, da-  
durch gekennzeichnet, dass  
die Komponente a). ein Polyamid 6 mit einer Lö-  
sungsviskosität von 2,2 bis 4,0,  
vorzugsweise von 2,4 bis 3,5, ist.
3. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1 oder  
2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b)  
ein Polypropylen mit einem Schmelzindex von 1 bis  
110, vorzugsweise von 5 bis 30 ccm/10 min  
(230°C/2,16 kg) ist.
4. Polymer-Nanocomposite-Blends nach einem oder mehre-  
ren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass das nanodisperse Schichtsilikat (Komponente c)  
ein mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Nat-  
rium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder syn-  
thetisches Mica mit einer Kationenaustauschkapazi-

tät von 60 bis 150 mval/100g ist.

5. Polymer-Nanocomposite-Blends nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente d) in den Nanocomposite-Blends von 0,1 bis 1,9 Gew.% enthalten ist und vorzugsweise ein Ethylen-Acrylsäure-Copolymer oder ein Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer ist, das teilweise oder vollständig mit Metallionen neutralisiert ist.
6. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanocomposite-Blends, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten:
  - Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
  - Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
  - nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,
  - carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew.%
 enthalten, die über die Zusammensetzung von insgesamt 100 Gew.% Zusätze von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten können, bei Temperaturen über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter compoundiert wurden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten in einem Schritt compoundiert werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten c) und d) in Teilen der Kompo-

nente a) zunächst in Form von einem Masterbatch eingearbeitet werden und der Masterbatch im nächsten Schritt mit Komponente b) und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

5

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten d) und Komponente b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert und Komponente c) und ein Teil von Komponente a) in Form von einem Masterbatch eingearbeitet werden und der Masterbatch im nächsten Schritt mit dem modifizierten Polypropylen und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

10

15

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten d) und Komponente b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert werden und das modifizierte Polypropylen im nächsten Schritt mit der Komponente a) und Komponente d) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

20

25

11. Verwendung der Nanocomposite-Blends nach einem der Ansprüche 1 bis 5, hergestellt nach einem der Ansprüche 6 bis 10 als Extrudate, Spritzgussteile oder Fasern.

Abbildung 1

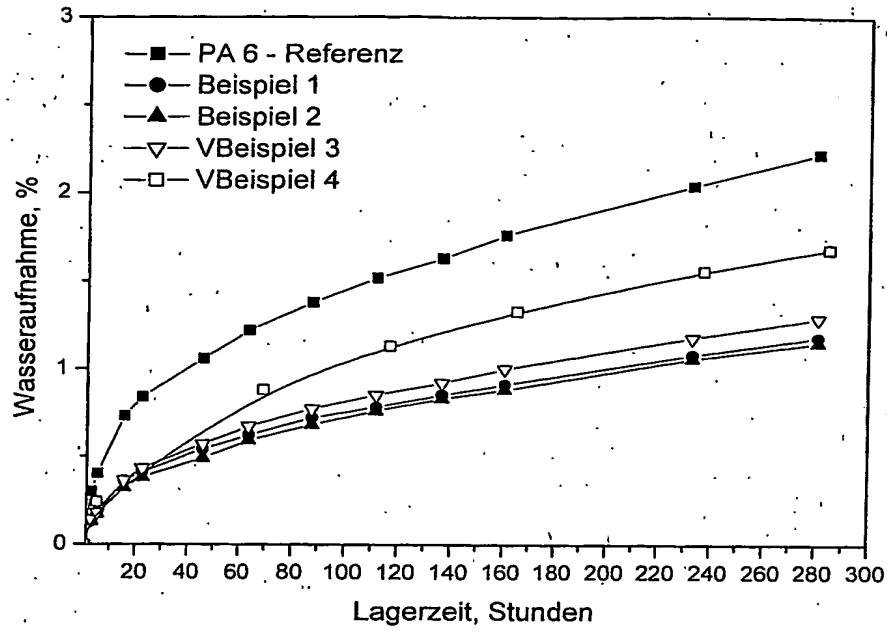


Abbildung 2

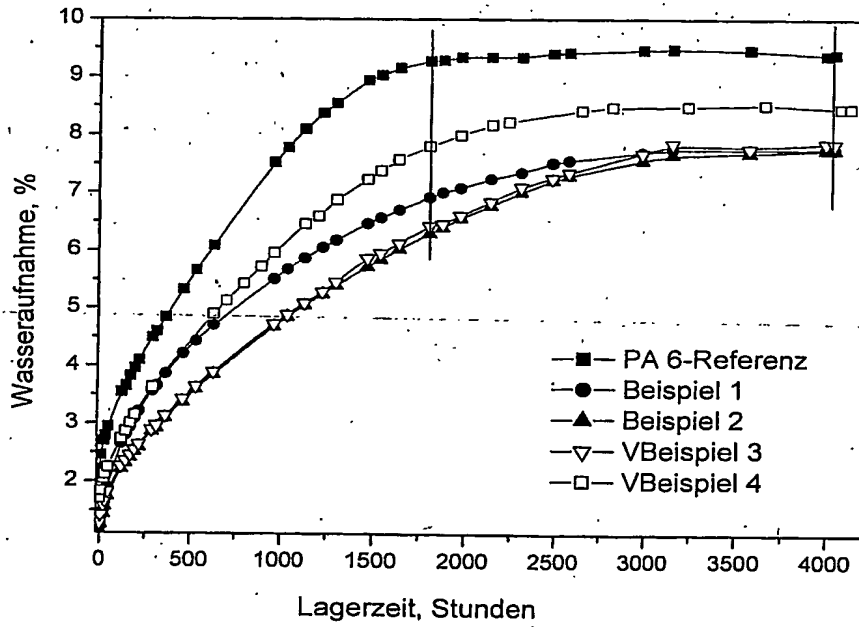
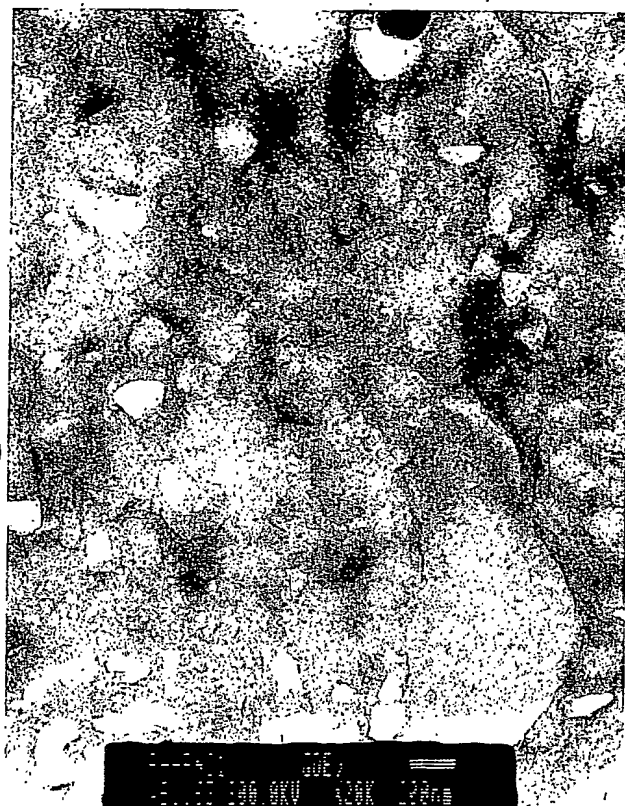


Abbildung 3



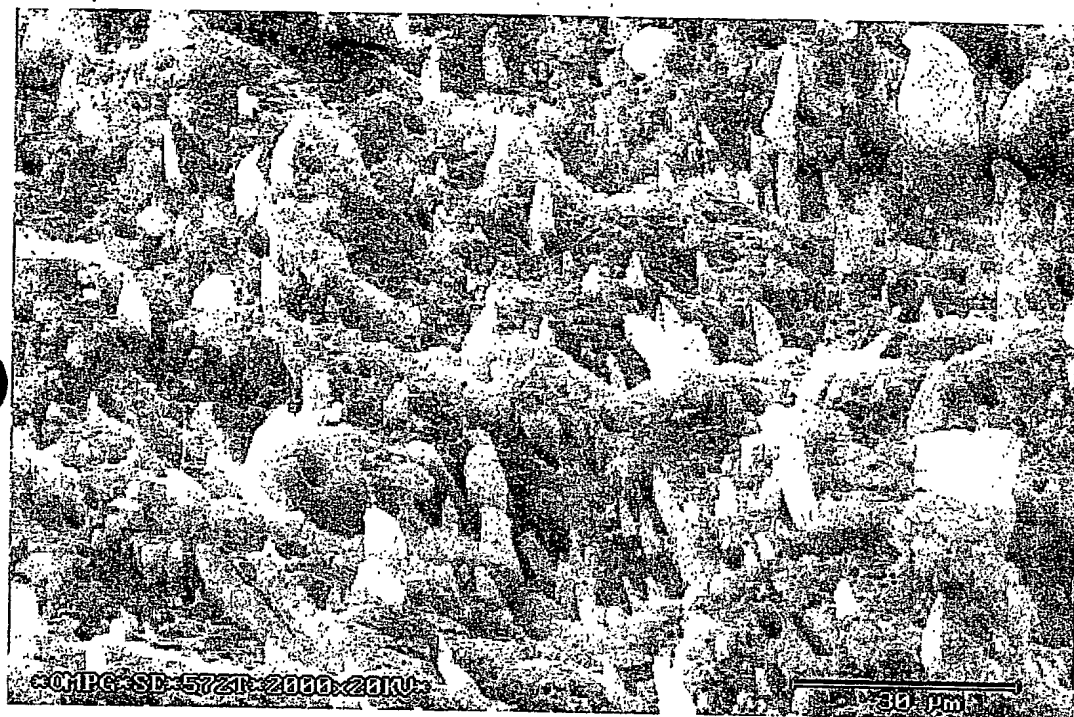
2.0

**Abbildung 4:**





**Abbildung 5a:**



**Abbildung 5b:**

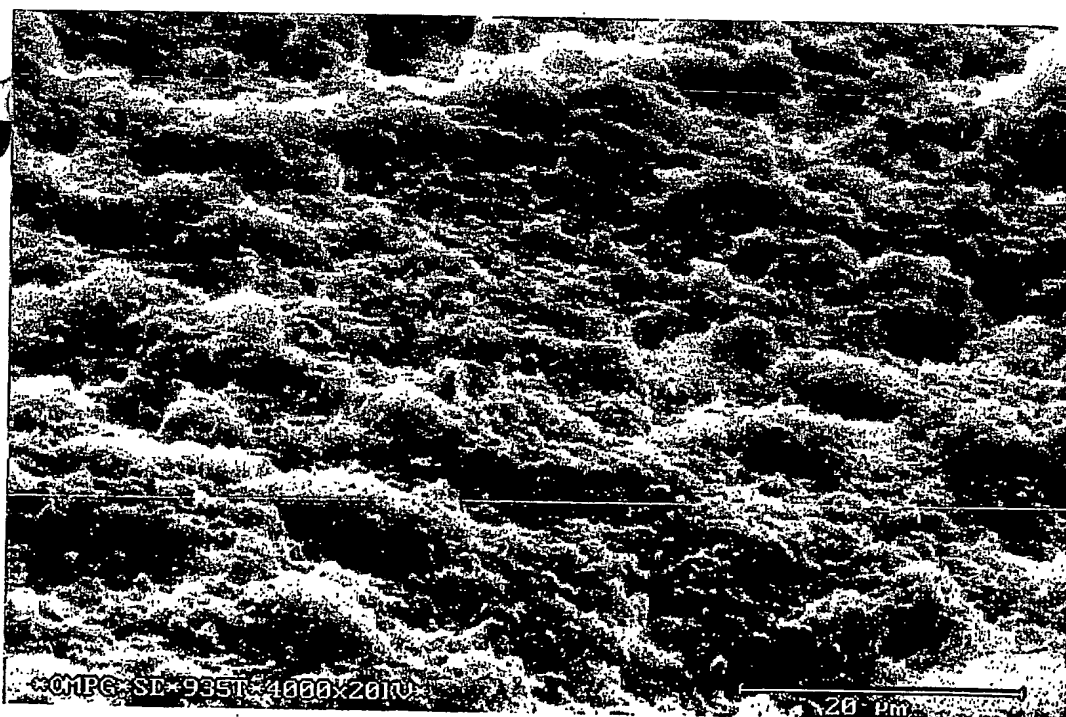


Abbildung 6:

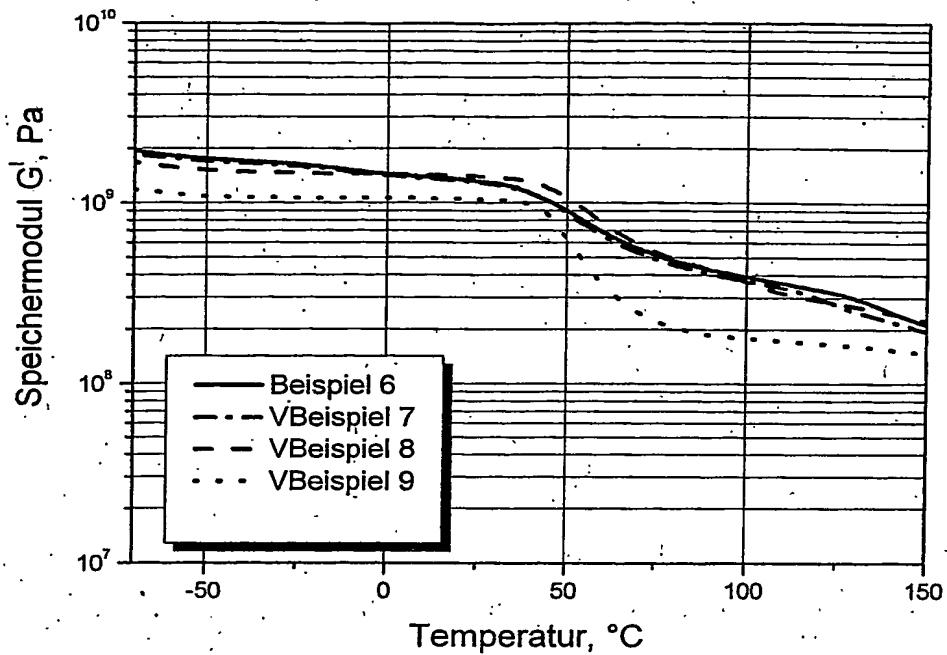
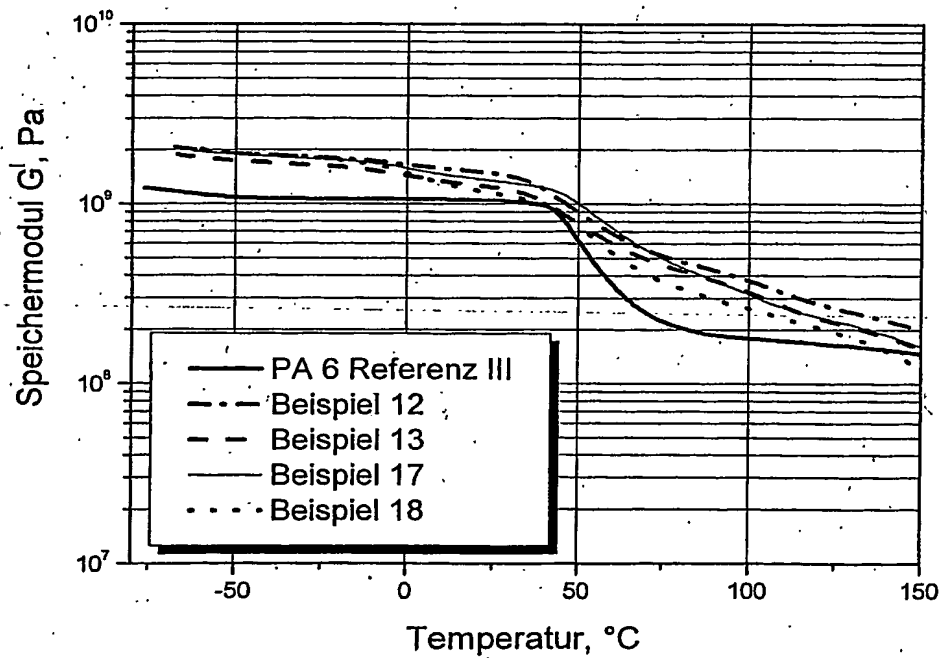


Abbildung 7



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**